

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-185417

(43)Date of publication of application : 19.08.1986

(51)Int.Cl.

B29B 11/08  
// B29C 45/14  
B29C 45/16  
B29K 67:00

(21)Application number : 60-025629

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 13.02.1985

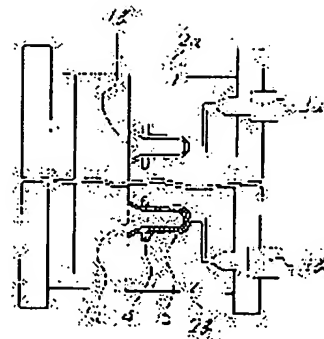
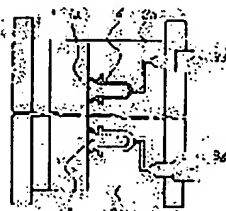
(72)Inventor : YOSHIDA HIROHIKO  
HIROTOMI NAOTERU  
FUKUMOTO RYOJI

## (54) MANUFACTURE OF MULTI-LAYER PARISON

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the inner layer surface from crystallizing and whitening, and to obtain good adhesion between layers, by using for an inner layer a specified PET (an ethylene terephthalate type polyester resin) and for an outer layer a mixed resin containing PET, and perform continuous two-stage injection molding.

CONSTITUTION: An inner layer resin is injected between an inner mold 1a and an outer mold 2a for an inner layer from an injection head 3a to form an inner layer 4. The resin used for the inner layer is a polyester mainly consisting of ethylene terephthalate units wherein the increase of the density is  $6 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$  or below, preferably  $4 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ , when it is heat-treated at  $120^\circ\text{C}$  for 30 min. After the inner layer resin is injected, the temperature of the inner layer resin is lowered to the crystallizing temperature, then the outer mold is removed, the inner mold 1a with the inner layer 4 attached to the inner mold 1a is turned and is set in an outer mold 2a for an outer layer, and an outer layer resin is injected from an injection head 3b to form an outer layer 5. For the outer layer 5, use is made of a mixture resin of an ethylene terephthalate type polyester resin and a resin other than that.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-185417

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月19日

B 29 B 11/08  
// B 29 C 45/14  
45/16  
B 29 K 67:00

7425-4F  
7179-4F  
7179-4F  
4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 複層バリソンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-25629

⑰ 出 願 昭60(1985)2月13日

⑱ 発 明 者 吉 田 宏 彦 長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内  
⑱ 発 明 者 広 富 直 輝 平塚市真土2480番地 三菱樹脂株式会社平塚工場内  
⑱ 発 明 者 福 元 良 治 長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社長浜工場内  
⑲ 出 願 人 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
⑳ 代 理 人 弁理士 近藤 久美

明 細 書

1 発 明 の 名 称

複層バリソンの製造方法

2 特許請求の範囲

1) 内層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂、外層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と異種の樹脂との混合樹脂からなる複層バリソンを得る方法であって、120℃で30分熱処理したときの密度増加が $6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下である内層樹脂を内層用金型内に射出し、その内層用金型の外型を外層用外型に交換して、内層樹脂が完全に冷却しないうちに、外層樹脂を射出して複層バリソンとすることを特徴とする複層バリソンの製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、複層ボトルを得るための複層バリソンの製造方法であって、特に内層がエチレンテレフタレート系ポリエステル、外層がガスバリア層

からなるバリソンを得るのに好適な方法に関する。  
(従来技術)

従来からポリエチレンテレフタレート樹脂(以下「PET」と略記する)は、その優れた機械的強度、ガスバリア性、衛生性等の性能を生かして、各種の容器、特にボトル等の中空容器として広く用いられている。ところがPETは、高度のガスバリア性を要求する食品や飲料の容器としてはガスバリア性が万全ではなく、この欠点を補うため、ガスバリア性の高いエチレン-ビニルアルコール共重合体等を積層することが知られている。

そしてかかる複層ボトル用のバリソンを得る方法としては、多層押出法と多層射出法とがあるが、多層押出法は、別工程で底部や口部を形成する必要があるという欠点がある。この点多層射出法は一工程で有底バリソンが得られるという利点があるが、同時に数種の樹脂を一つの金型内に層状に射出する方法では各層の厚さを正確に制御できず、また数個の金型を用いて各層を順次射出形成する方法では特別の処理をしなければ各層間の接着強

度がほとんど得られないという問題がある。

ところで最近、ボトル成形以外の分野で、ある樹脂から部品を射出成形し、次いで射出金型の外型のみを交換して直ちに異種の樹脂を射出して別の部品を成形することにより、異種の樹脂からなる2個の部品を金型内でアセンブルする方法が行われており、本発明者等は、この方法によってバリソンを製造すれば内層が冷却しないうちに外層を射出できるので、各層の厚さを正確に制御しながら比較的良好な層間接着力が得られると考えた。

(発明が解決しようとする問題点)

ところがこの方法をPETを内層とする複層ボトルの製造に適用すると、実際には層間接着力がほとんど得られず、また外層射出時に内層表面が結晶化して白化し、外観や層間接着性を損なうという問題が生じることが判明した。

即ちこの方法では、一般に接着剤層を設けたり接着性改良処理を施すことが困難であること、及びこの方法では内層が形状を保持し得る範囲内でできるだけ高温にあるうちに外層を射出するのが

有利であるが、このようにすると外層射出時に内層のPET層が結晶化しやすい温度域に長時間ある結果となり、上のような欠点が生じる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、内層がエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂からなる複層バリソンを、良好な層間接着力で、しかも白化を伴わずに得る方法を提供するものであって、その特徴は、内層の樹脂として、120℃で30分熱処理したときの密度増加が $6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下のものを用い、また外層の樹脂としてエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂と異種の樹脂との混合樹脂を用いて連続2段射出成形を行う点にある。

以下本発明を図面を参照して具体的に説明する。

第1図は本発明方法を実施する装置の一例を示す断面図、第2図は同装置による内層形成工程を示す断面図、第3図は同じく外層形成工程を示す断面図であって、1a及び1bは同形の内層及び外層兼用内型、2aは内層用外型、2bは外層用外型である。そして内型1aと外型2aとの間に

内層用キャビティが形成され、そのキャビティ内で形成された内層4と外型2bとの間に外層用キャビティが形成される。そして内型1aと1bとは迅速に反転移動してその位置が入れ替わっている。また3aは内層の射出ヘッド、3bは外層の射出ヘッドである。

本発明方法においては、まず第2図に示すように、型1aと2a、1bと2bとを組合せ、次いで内型1aと内層用外型2aとの間に射出ヘッド3aより内層樹脂を射出して内層4を形成する。

内層に用いる樹脂は、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルであって、120℃で30分熱処理したときの密度増加(以下 $\Delta\rho$ という)が $6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下、好ましくは $4 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下のものである。

$\Delta\rho$ を $6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 以下とするには、テレフタル酸及び/またはエチレングリコールの一部を他の成分に代えてコポリエステルとすればよく、例えばテレフタル酸の一部をイソフタル酸に置換したり、エチレングリコールの一部を、ジ

エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等に置換すればよい。また上記低結晶性ポリエステルを通常のPETにブレンドする方法、あるいは極限粘度が例えば1.15以上の高重合度PETを用いる方法等も採用し得る。

$\Delta\rho$ が上記値よりも大きいと、内層上に外層樹脂を射出したときに外層樹脂により内層表面が加熱されて結晶化し、白化や接着性不良といった問題が生じる。

但し、コポリエステルを用いる場合、共重合成分が多すぎるとPETの持つ強度や成形容易性といった特性が損われるので、エチレンテレフタレート単位が90モル%以上、好ましくは95モル%前後となるようにするのがよい。

なおここで $\Delta\rho$ は、実質的に非晶質で未配向のプレスシートを、熱風オープン中で120℃で30分間加熱し、加熱前後の密度変化を密度勾配管法(JIS K7112 D法)により測定した

ものである。

内層樹脂射出後、内層樹脂を結晶化温度域以下まで降溫させてから外型を取外し、次いで内型1aに内層4を付けたままの状態では内型1aを反転させて、第3図に示すように外層用外型2b内にセットする。このときの内層樹脂の温度は通常、内部で100℃前後、表面はさらに低溫になっている。この型の交換は、内層樹脂の過冷や表面変質を生じないように数秒以内に行うのが好ましい。

そしてこの状態で、外層樹脂を射出ヘッド3bより射出して外層5を形成する。一方その間に、内型1bと外型2aとの間のキャビティ内に射出ヘッド3aより内層樹脂を射出して次のバリソンの内層4が形成される。

外層5としてはエチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とそれ以外の各種樹脂との混合樹脂を用いることができるが、異種樹脂としては特にガスバリア性樹脂を用いるのが有用であり、好適なガスバリア性樹脂としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合樹脂、メタキシリレン

ジアミン系ポリアミド、ポリエチレンイソフタレート等が挙げられる。本発明のような多層射出成形の場合には、一般に接着剤層を設けないので、これらの樹脂にエチレンテレフタレート系ポリエステル(PETまたはそのコポリエステル)を混合して、外層の強度向上とともに内層との接着性向上を図る必要がある。その混合比率は、エチレンテレフタレート系ポリエステル20~80重量部、ガスバリア性樹脂80~20重量部の範囲が好ましい。この外層のエチレンテレフタレート系ポリエステルとしては、内層と同じものを用いることもできる。

上記のガスバリア性樹脂混合物は、一般に230℃以上の樹脂温度で射出する必要があるので、内層として通常のPETを用いた場合にはその結晶化を誘発するが、本発明に規定する樹脂を用いた場合にはこのような現象が全くみられない。

外層樹脂を射出して冷却後、外層用外型2bを開いてバリソンを取り出し、内型1aと1bとを第1図に示す位置に反転させて次の成形を行う。

こうして得られたバリソンは、通常のフロー成形法によりボトルとすることができる。

#### (発明の効果)

本発明方法によれば、内層と外層の厚さが良く制御されたバリソンが得られる。そして内層として結晶化の遅いポリエステルを用いることにより、外層射出時の内層樹脂の結晶化が抑制されて透明性良好なバリソンが得られ、また透明性を必要としない場合にあっては層間接着性が良いバリソンが得られる。

また外層樹脂にエチレンテレフタレート系ポリエステルを混合することにより、外層の強度が向上するとともに、外層と内層とが共通成分を有するため両層は良好に接着する。

そして内層にエチレンテレフタレート成分を主体とするポリエステルを用いることにより、ボトルは強度的に補強されるとともに、衛生性に優れたものの溶出のおそれがない。

#### (実施例)

内層として次の2種類の樹脂を用い、

(S) PET (極限粘度0.85)

(T) テレフタル酸と、エチレングリコール  
95モル%及びシクロヘキサジメタノール5モル%とのコポリエステル  
(極限粘度0.8)

外層として、

イソフタル酸90モル%及びテレフタル酸10モル%と、エチレングリコールとのコポリエステル60重量%にPET(S)40重量%を混合した樹脂

を用いて2層バリソンを製造した。

(S)の $\Delta\rho$ は $16 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ 、(T)の結晶化速度は $2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ であった。

成形は、第1図に示す装置を用いて、まず内層樹脂を285℃で金型内に射出して有底筒状のバリソンとし、次いで外型を交換して直ちに外層樹脂を280℃でバリソンの胴部及び底部相当部に射出して、内層厚さ3mm、外層厚さ2mmの二層の

バリソンを得た。次いでそのバリソンをブロー成形して高さ250mm、胴径120mm、胴部厚さ約0.4mmの丸底のボトルとした。得られたバリソン及びボトルについて外観をみたところ、(S)では界面に白化がみられたのに対し、本発明に係る(T)では白化は全くみられなかった。また(S)では、ボトルにして指で強く押したところ内層と外層との間で剥離がみとめられたが、(T)では同一条件でも剥離はみられなかった。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施する装置の一例を示す断面図、第2図は同装置による内層形成工程を示す断面図、第3図は同じく外層形成工程を示す断面図。

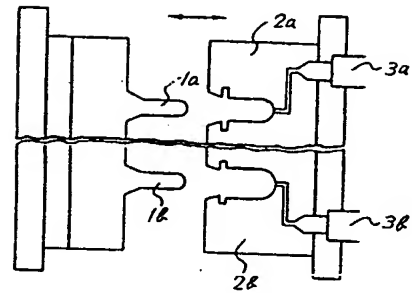
- |            |            |
|------------|------------|
| 1a、1b … 内型 | 2a … 内層用外型 |
| 2b … 外層用外型 | 4 … バリソン内層 |
| 5 … バリソン外層 |            |

特許出願人 三菱樹脂株式会社

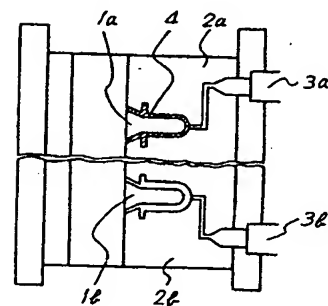
代理人 弁理士 近藤久美



第1図



第2図



第3図

